

Foreign Document Division

Request Form

for U.S. Serial No. 09/331,829

PTO 2001-2033

S.T.I.C. Translations Branch

Requester's Name ROBERT SELLERS Org. or Art Unit 1712 Office Location CP3-4B10
Phone Number (703) 308-2399 Date of Request 3/22/01 Date Needed By 4/22/01

PLEASE COMPLETE ONE REQUEST FORM FOR EACH DOCUMENT. A COPY OF THE DOCUMENT MUST BE ATTACHED FOR TRANSLATION.

Service(s) Requested: ☐ Search ☐ Copy ☒ Translation ☐ Abstract

☒ Patent - Doc. No. 5-194711 Doc. Serial No. RE
Country/Code JP/JAPAN Language RE
Pub/Date August 3, 1993 Pages 20

Will you accept an equivalent? ☒ Yes ☐ No

☐ Article - Author _____ Language _____

☐ Other - Language _____ Country _____

Document Delivery Mode: ☐ In-house mail Date 3 ☐ Call for pickup Date _____

STIC only

STIC USE ONLY

COPY/SEARCH

Processor: BH
Date assigned: 3/22
Date filled: 4

TRANSLATION

Date logged in: 3/22
PTO estimated words: 29
Number of pages: 29
Found In-House: _____

☒ No equivalent found
☐ Equivalent found

Country and document no.: _____

In-house Translator _____
Assgn. _____
Retnd. _____

Contract Name See
Priority _____
Sent 3-29-01
Retnd. 3-29-01

REMARKS



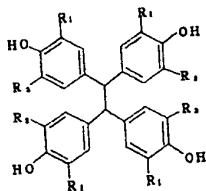
JP 5-194711 A

Epoxy resin curative is obtained by including, with polymolecular host compound, compound curing epoxy resin by reacting with the epoxy group. Also claimed is an epoxy resin curing accelerator obtained by including, with a polymolecular host compound, a compound accelerating the curing speed of a compound curing an epoxy resin by reacting with the epoxy group. The epoxy resin curatives and the epoxy resin curing accelerators have a prolonged work life, improved workability such as improved water moisture absorption, sublimation and decomposition and more excellent guest-releasing properties than that of one included with cyclodextrin, when mixed with epoxy resin. The curatives and curing accelerators are useful for epoxy adhesives, semiconductor sealing materials, printed wiring board laminates, varnishes, powder coatings, liq. paints, casting materials, and inks. In an example, adhesive consisting of 95 pts.wt. 'Epikote 828' (RTM) and 14.41 pts.wt. of an inclusion compound made up of 5 pts.wt. 2,4,6-tris (dimethylaminomethyl)phenol (DMP-30) as the guest and 9.41 pts.wt. 4,4'-sulphonylbiphenol as the host had a work life defined as the time to increase the viscosity twice the initial one of 4.4 days as compared with that of a control of an adhesive consisting of 95 pts.wt. 'Epikote 828' (RTM) and 5 pts.wt. DMP-30 of 10 min.

JP 6-329570 A

Inclusion compounds of tetrakis(fluorohydroxyphenyl)ethane derivatives of formula

(I)



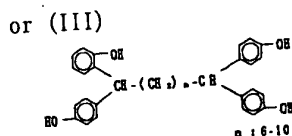
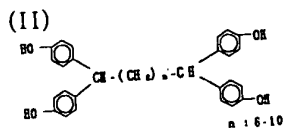
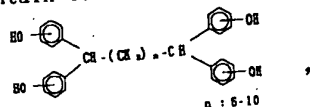
as host compound are new. R1, R2 = H or F; provided that R1 and R2 are not both H. (I) can make inclusion compounds with a wide variety of organic compounds as guest compound and are useful for selective separation, chemical stabilisation, non-volatilisation and pulverising. The preparation of the compounds is easy and effective. In an example, glyoxal and 2-fluorophenol were reacted to give 1,1,2,2-tetrakis-(3-fluoro-4-hydroxyphenyl)ethane.

JP 6-166646 A

(equivalent to USP 5,364,977)

JP 2-296814 A

Polyphenol resins having a softening pt. of below 100 deg.C. are condensed prods. comprising (1) phenols and (2) linear 8-12C dialkdehydes. The polyphenol resins contain tetrakisphenols (TKP) of formula (I)



The polyphenol resins are produced by dehydrating and condensing phenols and corresponding dialdehydes in the presence of acid catalysts in amts. of 0.01-4 wt.% of phenol at 0-100 deg.C. (40-90 deg.C.). For the mfr. of polyphenol resins containing mainly TKP, large excess of phenols must be used. The polyphenol resins are used as hardener for epoxy resins. The epoxy resin composition containing the polyphenol resins as hardener components are useful for coating, lamination, adhesion and moulding. The polyphenol resins have low softening pt.. The epoxy resin composition have fine fluidity and mouldability and their curing prods. have high Tg.

JP 5-201902 A

To obtain the subject clathrate compound, capable of expecting the utilization in the technical field such as selective separation, chemical stabilization, nonvolatilization and powdering and using a monocyclic nitrogen-containing heterocyclic compound as a guest compound. A monocyclic type nitrogen-containing heterocyclic compound (e.g. pyridine, pyrrole, imidazole, pyrazine, pyrazole, 1,2,4-triazole or thiazole) which is a guest compound or a solution containing the compound and 1,1,2,2- tetrakis(hydroxyphenyl) ethane which is a host compound are stirred and made to react at ordinary temperature to 100.degree.C for several min to several hr to provide the objective clathrate compound. The obtained clathrate compound is heated under a reduced pressure to readily release the guest compound. Since the host compound dose not include water, the clathrate compound can be utilized for separating and recovering the guest compound from the mixture of water with the guest compound.

JP 60-40125 A

Epoxy compound having more than 1 epoxy group is cured using 2-40 phr of polyphenol salt (I) of 2-substituted imidazoline (based on 100 pts.wt. epoxy compound) as curing agent or accelerator. Pref. (I) is prepared by contacting polyphenol (III) and 2-substituted imidazoline (II) at high temp. 1/2 - 1 mol. of compound (II) (based on 1 equivalent of OH group in the polyphenol (III)) is used. (III) is pref. bisphenol-A, resorcinol, catechol or hydroquinone. Epoxy compound can be cured at desired higher temp. (i.e. 60-240 deg.C) rapidly and efficiently. Composition comprising epoxy resin and (I) has improved storage stability. Composition has good electrical insulation property, adhesion and resistance to chemicals, and is used for coating material, insulating material or powder coating.

JP 8-151429 A

Epoxy resin composition comprises an epoxy resin (solid at ordinary temp.) and an addn. prod. of 2-phenylimidazolin and bisphenols. Used in ceramic condensers, carbon film solid resistors, hybrid ICs, coating films of metal external plate or containers. Prod. excels in storage stability because of having no curing retardancy. Surface of the cured prod. excels in lustre useful in a powder paint application.

JP 6-9868 B

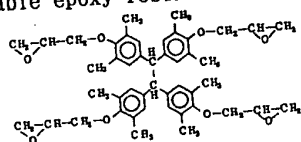
Internal linings for (sections of) pipes are provided in situ with a tubular flexible laminate of a liq.-impermeable membrane and a fibrous layer impregnated with an uncured binder by pressing it by liq. pressure, with the binder side against the inside of the pipe, so that the laminate assumes the shape of the inside surface of the pipe, then curing the binder to give a firmly-adhering lining. The novelty is that the laminate is impregnated with a binder containing (a) as hardener a salt of (poly)amine(s) having tert. N atom(s) and aromatic polyol(s) or aliphatic substituted, phenol(s), in which the aliphatic group has at least 9C atoms; and (b) a liq. epoxide resin (mixture). New salts of resorcinol or bisphenol A and dimethylaminomethyl phenol, tris(dimethylaminomethyl) phenol or 2-n-propylimidazole; salts of a phenol-novolak and imidazole, 2-n-propylimidazole or an adduct of imidazole and a bisphenol A diglycidyl ether; and salts of resorcinol or bisphenol A and an adduct of imidazole and a bisphenol A diglycidyl ether are claimed. The process is suitable for lining sewers, gas and drinking water pipes. The resin mix has good storage stability (up to ca. 8 days at room temp.) and can be cured at low temp. (generally at 60 deg.C), giving coatings with good mechanical properties (tensile and flexural strength) and good resistance to chemicals. The lining has little shrinkage and adheres well to the substrate, even if this is wet or damp.

JP Pat 2501154 B

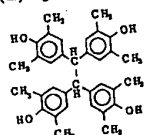
Preparation of 1,1,2,2-tetrakis(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)ethane (TKXE) comprises subjecting 2 mols. of bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)methane to dehydration-condensation under oxidising conditions. Epoxy resin is obtained by epoxidating highly pure TKXE with an epichlorohydrin at 40-120 deg.C in the presence of a hydrogen halide acceptor. Epoxy resin composition comprises an epoxy resin and highly pure TFXE as a hardener. Preparation of the epoxy resin composition comprises mixing highly pure TKXE with an epoxy resin such that the ratio of OH groups of the hardener is 0.5-2 moles per mole of epoxy groups of the epoxy resin. As a starting material for phenol resins or as a hardener for epoxy resins. The TKXE is produced with high purity by an economic process which does not generate a large amt. of water containing organic substances. The epoxy resin and epoxy resin composition provide hardened prods. excellent in physical properties e.g. heat resistance and strength.

JP 7-74260 B

Curable epoxy resin compositions contain (1) epoxy compound of formula (I)



and (2) polyhydric phenol of formula (II)



as a hardener in amts. of (1) and/or (2) being at least 30 wt.% of the total of epoxy compound component and hardener component. (1) is obtained by reacting (2) with epichlorohydrin in the presence of alkali metal hydroxides. (2) is prepared by condensing 2,6-xylenol and glyoxal in the presence of acid catalysts. Most. pref. (1) is used in amt. of 100% of epoxy compound component and (2) is used in amt. of 100% of the hardener component. Other hardeners include phenol novolaks, acid anhydride and amines. The epoxy resin compositions are used for sealing of semiconductors. The resin compositions provide curing prods. having good water resistance, heat resistance, and crack resistance under thermal impact, i.e. low stress and low water absorption rate.

331,829

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-194711

(43)公開日 平成5年(1993)8月3日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/40	N H X	8416-4 J		
59/18	N K K	8416-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 11 頁)

(21)出願番号 特願平4-223230

(22)出願日 平成4年(1992)7月30日

(31)優先権主張番号 特願平3-221039

(32)優先日 平3(1991)8月6日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000001063

栗田工業株式会社

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号

(72)発明者 八木 稔

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田

工業株式会社内

(72)発明者 岩崎 誠

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田

工業株式会社内

(72)発明者 大橋 紀夫

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田

工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 内山 充

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂用硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤

(57)【要約】

【構成】エポキシ基と反応してエポキシ樹脂を硬化させる化合物を多分子系ホスト化合物で包接して成るエポキシ樹脂用硬化剤並びに、エポキシ基と反応してエポキシ樹脂を硬化させる化合物の硬化速度を進める化合物を多分子系ホスト化合物で包接して成るエポキシ樹脂用硬化促進剤。

【効果】エポキシ樹脂に配合した場合、可使時間が大幅に延長され、また硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤の吸湿性、昇華性、分解性を改善することができるなど作業効率を向上させることができ、しかもサイクロデキストリンで包接したものに比べてガス放出性に優れており、エポキシ系接着剤に好適に用いられる。

PTO 2001-2033

S.T.I.C. Translations Branch

【特許請求の範囲】

【請求項1】エポキシ基と反応してエポキシ樹脂を硬化させる化合物を多分子系ホスト化合物で包接して成るエポキシ樹脂用硬化剤。

【請求項2】エポキシ基と反応してエポキシ樹脂を硬化させる化合物の硬化速度を進める化合物を多分子系ホスト化合物で包接して成るエポキシ樹脂用硬化促進剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規なエポキシ樹脂用硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤、さらに詳しくは、多分子系ホスト化合物で包接することにより、(1)エポキシ樹脂に混合した場合、可使時間が大幅に延長される利点及び(2)従来の硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤の吸湿性、昇華性、分解性などを改善できる特徴があり、特にエポキシ系接着剤に好適に用いられるエポキシ樹脂用硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、エポキシ樹脂は金属などとの接着性に優れ、かつその硬化物は電気絶縁性、耐薬品性、耐熱性、機械的強度などに優れていることから、各種成形品、電気絶縁材、接着剤、塗料、あるいは積層板やFRP用樹脂などの用途に、各種分野において幅広く用いられている。このエポキシ樹脂は、常温で液状又は熱可塑性の状態のものが、硬化促進剤の存在下もしくは非存在下にエポキシ樹脂用硬化剤と反応させることにより、三次元構造を有する硬化物となる。硬化した樹脂の性状は硬化剤によって大きく左右されることが知られており、これまで種々の硬化剤が工業用途に用いられている。ところで、接着剤は使用方法によって1液型と2液型とに大別することができ、前者の1液型は市販の接着剤をそのまま被着体につけて、加熱、加圧、放置するなどして接着させることのできる接着剤である。一方2液型は主剤と硬化剤もしくは硬化剤と硬化促進剤とを使用時に混合したのち、この混合物を被着体につけて、加熱、加圧、放置するなどして接着させることのできる接着剤である。エポキシ系接着剤は通常2液型であり、この2液型は作業面からみると手数がかかり非効率であるものの、硬化物の接着強度、熱特性、電気特性などにおいて優れている面も多いため、電気部品や自動車、航空機分野において広く利用されている。しかしながら、前記2液型接着剤においては、可使時間、すなわち塗布するために調製した接着剤が使用できる状態を維持する時間が短く、作業効率が悪いという欠点がある。例えば可使時間が2時間の接着剤については、1日8時間の作業時間中に4回も主剤と硬化剤とを混合する作業が必要である。そこで、可使時間を延長させるエポキシ樹脂用硬化剤として、エポキシ基と反応性を有する化合物をサイクロデキストリンで包接したものが提案されている(特

公昭63-26766号公報)。しかしながら、このサイクロデキストリンは単分子系ホストであり、その空洞部に該エポキシ基と反応性を有する化合物がとり込まれて包接化合物となるが、ゲスト化合物を放出しにくく、放出条件が苛酷となったり、アミラーゼなどのサイクロデキストリン分解酵素を必要とするなどの問題がある。さらに、エポキシ樹脂は半導体チップや各種電灯用ソケット等の電気絶縁材、粉体塗料用主剤等としても使用されているが、このような適用分野では、吸湿性のある硬化剤は使用することが困難であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、エポキシ樹脂に混合した場合、可使時間が大幅に延長され、また硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤の吸湿性の他、昇華性、分解性をも改善できるなど、作業効率を向上させることができるエポキシ系接着剤に用いられるエポキシ樹脂用硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、エポキシ樹脂に混合した場合、可使時間を大幅に延長させるエポキシ樹脂用硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤や耐湿性硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、通常のエポキシ樹脂用硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤を多分子系ホスト化合物で包接したものは、エポキシ樹脂に混合した場合、可使時間を大幅に延長させる上、硬化時間も短縮され、耐湿性が大幅に向上し、サイクロデキストリンで包接したものに比べてゲスト放出性に優れ、前記目的に適合しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、エポキシ基と反応してエポキシ樹脂を硬化させる化合物を多分子系ホスト化合物で包接して成るエポキシ樹脂用硬化剤並びに、エポキシ基と反応してエポキシ樹脂を硬化させる化合物の硬化速度を進める化合物を多分子系ホスト化合物で包接して成るエポキシ樹脂用硬化促進剤を提供するものである。

【0005】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において用いられるエポキシ基と反応してエポキシ樹脂を硬化させる化合物及びエポキシ樹脂用硬化促進剤については特に制限はなく、従来エポキシ樹脂の硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤として慣用されているものの中から任意のものを選択して用いることができるが、これらの中で有機化合物が好適である。

【0006】このような硬化剤としては、例えば脂肪族ポリアミン系、脂環式や複素環式ポリアミン系、ポリアミド系、芳香族ポリアミン系、変性ポリアミン系、その他アミン系、酸無水物系及びその他硬化剤などが用いられる。脂肪族ポリアミン系硬化剤としては、例えばジエチレントリアミン、トリエチレントラミン、テトラエ

チレンペンタミン、ジプロピレンジアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミンなどが挙げられ、脂環式や複素環式ポリアミン系硬化剤としては、例えばメンタンジアミン、イソホロンジアミン、3,9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキスピロ(5,5)ウンデカンダクト、N-アミノエチルピペラジン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシルメタン)、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンなどが挙げられる。

【0007】ポリアミド系硬化剤としては、例えばダイマー酸とポリアミンとの縮合により得られるポリアミドなどが、芳香族ポリアミン系硬化剤としては、例えばm-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、m-キシレンジアミンなどが、変性ポリアミン系硬化剤としては、例えばエポキシ化合物付加ポリアミン、マイケル付加ポリアミン、マンニッヒ付加ポリアミン、チオ尿素付加ポリアミン、ケトン封鎖ポリアミンなどが挙げられる。さらに、アミン系硬化剤としてはジシアンジアミド、三フッ化ホウ素-ピペリジン錯体、三フッ化ホウ素-モノエチルアミン錯体などが挙げられる。

【0008】酸無水物系硬化剤としては、例えば無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸、テトラメチレン無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水クロレンド酸、無水ピロメリット酸、ドデセニル無水コハク酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、グリセロールトリス(アンヒドロトリメリテート)、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物、ポリアゼライン酸無水物などが挙げられる。また、その他硬化剤としては、例えばチオ尿素誘導体、ポリイソシアネート、オクチル酸第一スズ、フェノールノボラック樹脂、ポリメルカプタン、ポリサルファイドなどが挙げられる。一方、硬化促進剤としては、1,8-ジアザビシクロ(4,5,0)ウンデセン-7などが挙げられる。なお、2-メチルアミノメチルフェノール、2,4,6-トリリス(ジメチルアミノメチルフェノール)や2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール系化合物などは硬化剤としても、硬化促進剤としても使用される。

【0009】本発明において、これらの硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤を包接するのに用いられる多分子系ホスト化合物については、多分子が層状構造を成す際、形成される空間にゲスト化合物を取り込むものであればよく、特に制限はない。このような多分子系ホスト

化合物としては、例えば1,1,6,6-テトラフェニル-2,4-ヘキサジーン-1,6-ジオール、1,6-ビス(2-クロロフェニル)-1,6-ジフェニルヘキサ-2,4-ジーン-1,6-ジオール、1,1-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-2-プロピン-1-オール、2,5-ビス(2,4-ジメチルフェニル)ヒドロキノン、1,1,4,4-テトラフェニル-2-ブチン-1,4-ジオール、1,1,2,2-テトラフェニルエタン-1,2-ジオール、1,1-ビス-2-ナフトール、9,10-ジフェニル-9,10-ジヒドロアントラセン-9,10-ジオール、1,1,6,6-テトラキス(2,4-ジメチルフェニル)-2,4-ヘキサジーン-1,6-ジオール、9,10-ビス(4-メチルフェニル)-9,10-ジヒドロアントラセン-9,10-ジオール、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラキス(シクロヘキシル)-(1,1'-ビフェニル)-2,2'-カルボキシアミド、1,4-ジアザビシクロ(2,2,2)-オクタン、4,4'-スルホニルビスフェノール、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-クロロフェノール)、t-ブチルヒドロキノン、2,5-ジ-t-ブチルヒドロキノン、顆粒状コーンスターチ(ポーラスY-20)、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラフェニル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジメタノール、2,4,6-トリクロロフェノール、p-t-オクチルフェノール、o-ニトロフェノール、ビスフェノールA、2,4-ジニトロフェノール、p-ニトロフェノール、5,5-ジメチルヒダントイン、p-t-ブチルフェノール、p-クロロフェノール、N-フェニルマレイミド、9,9'-ビアントラセン、フェノール、ピクリン酸、2,6-ジニトロフェノールなどが挙げられるが、これらの中でフェノール系のものが好適である。これらの多分子系ホスト化合物はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0010】本発明のゲスト化合物であるエポキシ樹脂用硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤が液体の場合には、例えば(1)前記の多分子系ホスト化合物と該ゲスト化合物とを、1:0.1~1モル、好ましくは等モルの割合で混合し、5~10分間程度攪拌する方法、あるいは(2)該ゲスト化合物をメタノールやジクロロメタンなどの有機溶媒に溶かし、これに多分子系ホスト化合物を、ゲスト化合物に対し1:0.1~1モル、好ましくは等モルになるように加え、5~10分間程度攪拌混合し、放置したのち結晶をろ取するか、又はホスト化合物が溶媒に溶ける場合は、溶媒を留去させて結晶を析出させ、ろ取する方法などにより調製することができる。一方、ゲスト化合物が固体の場合には、前記(2)の方

法により調製することができる。

【0011】本発明のエポキシ樹脂用硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤が適用できる未硬化エポキシ樹脂としては公知のもの、例えばビスフェノールA-エピクロロヒドリン樹脂、多官能性エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、エポキシノボラック樹脂など、1分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有するものを挙げることができる。本発明のエポキシ樹脂用硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤を、前記の未硬化エポキシ樹脂に配合した場合、可使時間は、該硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤中のゲスト化合物のみを配合した場合に比べて著しく長くなる。1例を挙げるとゲスト化合物のみを配合した場合の可使時間が10分間であったのに対し、該ゲスト化合物を包接した本発明のエポキシ樹脂用硬化剤を配合した場合の可使時間は約4.4日であった（実施例2）。本発明のエポキシ樹脂用硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤はゲスト化合物の放出が容易であり、この硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤を配合した未硬化エポキシ樹脂は、単に適当な温度に加熱するのみで硬化し、迅速に所望の硬化物を与える。本発明のエポキシ樹脂用硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤は、エポキシ樹脂を硬化される用途、例えば、エポキシ樹脂系接着剤、半導体封止材、プリント配線板用積層板、ワニス、粉体塗料、液体塗料、注型材料、インク等の用途に好適に使用することができる。

【0012】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1

第1表に示す種類の硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤（ゲスト化合物）及び多分子系ホスト化合物を用いて、包接化合物を製造した。硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤が液体の場合は、硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤とホスト化合物とを等モルの割合で混合し、10分間室温で攪拌することにより、包接化合物を製造した。また、硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤が固体の場合は、メタノール又はジクロロメタンに硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤を溶解し、これにホスト化合物を該硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤に対して等モルの割合で加え、10分間攪拌したのち、1日間放置後、包接化合物の結晶をろ取した。なお、ホスト化合物が溶媒に溶ける場合は、溶媒を適当に留去させて包接化合物の結晶を析出させ、ろ取した。この結果を第1表に示す。なお表において○印は包接化合物が得られたものであり、また、略号は次を意味する。

【0013】硬化剤及び硬化促進剤

*

* EDA: エチレンジアミン

DETA: ジエチレントリアミン

TETA: トリエチレンテトラミン

IPDA: イソホロンジアミン

m-XDA: m-キシレンジアミン

DDM: ジアミノジフェニルメタン

PMDA: 無水ピロメリット酸

DMP-30: 2, 4, 6-トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール

10 DMP-10: o-ジメチルアミノメチルフェノール

2MZ: 2-メチルイミダゾール

2E4MZ: 2-エチル-4-メチルイミダゾール

DBU: 1, 8-ジアザビシクロ (4, 5, 0) ウンデセン-7

【0014】ホスト化合物

(1) 1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン

(2) 4, 4'-スルホニルビスフェノール

(3) 4, 4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-t-ブチルフェノール)

(4) 2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6-t-ブチルフェノール)

(5) 4, 4'-チオビス (3-メチル-6-t-ブチルフェノール)

(6) 2, 2'-メチレンビス (4-クロロフェノール)

(7) t-ブチルヒドロキノン

(8) 2, 5-ジ-t-ブチルヒドロキノン

(9) N, N', N'-テトラキス (シクロヘキシル) - (1, 1'-ビフェニル) - 2, 2'-カルボキシアミド

30 (10) α, α', α', α'-テトラフェニル-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジメタノール

(11) 2, 4, 6-トリクロロフェノール

(12) p-t-オクチルフェノール

(13) o-ニトロフェノール

(14) ビスフェノールA

(15) 2, 4-ジニトロフェノール

(16) p-ニトロフェノール

(17) 5, 5-ジメチルヒダントイン

(18) p-t-ブチルフェノール

40 (19) p-クロロフェノール

(20) N-フェニルマレイミド

(21) 9, 9'-ビアントラセン

(22) フェノール

(23) ピクリン酸

(24) 2, 6-ジニトロフェノール

【0015】

【表1】

第1表-1

ホスト化合物	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
ゲスト化合物												
EDA	○	○	○	-	○	○	-	○	-	-	-	-
DETA	○	-	○	-	○	-	-	-	-	-	-	-
TETA	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
IPDA	○	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
m-XDA	○	○	-	-	○	-	-	-	-	-	-	-
DDM	○	○	-	-	○	○	○	○	-	-	-	-
PMDA	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DMP-30	-	○	-	-	-	-	-	○	-	-	-	-
DMP-10	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2MZ	○	-	-	○	-	-	-	-	○	○	○	○
2E4MZ	○	-	-	○	○	-	-	-	-	-	-	-
DBU	-	○	○	○	○	-	-	-	-	-	○	○

【表2】

第1表-2

ホスト化合物	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)
ゲスト化合物												
EDA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DETA	O	-	-	O	O	-	-	-	-	-	-	-
TETA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
IPDA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
m-XDA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DDM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PMDA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DMP-30	-	-	-	-	-	-	-	-	O	-	-	-
DMP-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2MZ	-	O	O	O	-	-	-	O	-	O	O	O
2E4MZ	-	-	O	-	-	O	-	-	-	-	-	-
DBU	-	-	O	-	-	-	-	-	-	-	-	-

【0017】実施例2

未硬化エポキシ樹脂（エポコート828、油化シェルエポキシ製、商品名）95重量部に2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール（DMP-30）5重量部を配合した接着剤（A）の可使時間と、未硬化エポキシ樹脂（エポコート828）95重量部にDMP-30の包接化合物（粒径500 μ m以下）14.41重量部〔DMP-30 5重量部、ホスト化合物4,4'-スルホニルビスフェノール9.41重量部〕を配合した接着剤（B）の可使時間の相異を、それぞれの接着剤の経時による粘度変化を測定することにより求めた。接着剤の経時による粘度変化を図1に示す。粘度測定はJIS K-6833-1980に準じ、B8U型回転粘度計（東京計器製、ローター番号No.5）を用い、前記2種の接着剤それぞれ100mlをねじ口びん5V-100（日電理化硝子製）に入れて室温で行った。また、可使

* 時間を粘度が初期粘度の2倍になるまでの時間とした場合、DMP-30を配合した接着剤の可使時間は10分であり、DMP-30の包接化合物を配合した接着剤の可使時間は4.4日であった。

【0018】実施例3

40 未硬化エポキシ樹脂（エポコート828）100重量部に、2-エチル-4-メチルイミダゾール（2E4MZ）5重量部配合した接着剤（C）の可使時間と、未硬化エポキシ樹脂（エポコート828）100重量部に2E4MZの包接化合物（粒径500 μ m以下）22.3重量部〔2E4MZ 5重量部、ホスト化合物2,2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）17.3重量部〕を配合した接着剤（D）の可使時間の相異を実施例2と同様にして、それぞれの接着剤の経時による粘度変化を測定することにより求めた。その結果を第2表及び図2に示す。

【0019】

【表3】

第2表

時間 [hr]	2E4MZ配合		2E4MZ包接化合物配合	
	接着剤の粘度 (c p)	接着剤の温度 (°C)	接着剤の粘度 (c p)	接着剤の温度 (°C)
0	6,720	29.0	15,800	28.2
0.25	—	—	16,200	27.7
0.5	8,260	27.0	17,700	27.5
1	9,020	28.0	18,200	28.0
2	10,750	28.0	19,200	27.0
3	13,100	27.7	20,800	27.0
4	13,600	28.5	21,200	27.0
5	16,700	28.1	22,500	26.5
6	21,300	27.4	26,000	26.0
8	37,000	26.0	34,400	26.0
10	72,800	25.0	35,600	25.0
22	—	—	65,600	25.0
24	—	—	66,200	25.0

【0020】エポキシ系接着剤の場合、可使時間とは一般的には粘度が初期粘度の2倍になるまでの時間といわれており、この基準に従って可使時間を求めると、2E4MZを配合した接着剤の可使時間は4時間であり、2E4MZの包接化合物を配合した可使時間は7.4時間となる。これにより、包接化合物を配合することにより、可使時間が1.9倍延長できることが分かった。

【0021】実施例4

実施例2で使用した、未硬化エポキシ樹脂（エポコート828）95重量部に2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール（DMP-30）5重量部を配合した接着剤とエポコート828 95重量部にDMP-30の包接化合物（粒径500 μ m以下）14.4重量部〔DMP-30 5重量部、ホスト化合物4,4'-スルホニルビスフェノール9.41重量部〕を配合した接着剤を生布に塗布し、これをJIS H-4000アルミ板にはり合わせ、130℃1時間熱硬化させた後、手はく離で評価した。その結果、両方とも生布が破壊した。これにより、包接化合物が添加されても接着強度に悪影響はないことが確認された。

【0022】実施例5

* 未硬化エポキシ樹脂（エポコート828）100重量部に対し、o-ジメチルアミノメチルフェノール（DMP-10）5重量部を配合した接着剤の可使時間と、未硬化エポキシ樹脂（エポコート828）100重量部にDMP-10の包接化合物13.9重量部〔DMP-10 5重量部、ホスト化合物1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン8.9重量部〕を配合した接着剤の可使時間を実施例2と同様にして測定することにより求めた。可使時間を粘度が初期粘度の2倍になるまでの時間とした場合、DMP-10を配合した接着剤の可使時間は2.3時間であり、DMP-10包接化合物を配合した接着剤の可使時間は4.1時間であった。

【0023】実施例6

未硬化エポキシ樹脂（エポコート828）100重量部に対し、2-メチルイミダゾール（2MZ）2重量部を配合した接着剤の可使時間と、未硬化エポキシ樹脂（エポコート828）100重量部に各種2MZ包接化合物〔2MZが2重量部になるように配合〕を配合した接着剤の可使時間を25℃において実施例2と同様にして測定することにより求めた。可使時間を粘度が初期粘度の2倍になるまでの時間とした場合、2MZを配合した接

* 50

着剤の可使時間は6.2時間であり、各種2MZ包接化合物を配合した接着剤の可使時間は、第3表に示す結果となった。

*【0024】
【表4】

*

第3表

包接化合物中のホスト	接着剤 配合比 [主剤(エピコート828) /2MZ/ホスト]	可使時間(25℃)
(9)	100/2/12.7	16.0hr
(10)	100/2/20.7	3.1日
(14)	100/2/5.6	11.1hr
(15)	100/2/4.5	2.1日
(23)	100/2/6.2	3ヶ月以上
ホストなし	100/2/0	6.2hr

【0025】実施例7

2-エチル-4-メチルイミダゾール(2E4MZ)ならびに2E4MZ包接化合物[2E4MZ:22.4%;ホスト化合物(4)・・・2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール):77.6%]、2-メチルイミダゾール(2MZ)、2MZ包接化合物①[2MZ:23.4%;ホスト化合物(1)・・・1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン:76.6%]、2MZ包接化合物②[2MZ:28.5%;ホスト化合物(12)・・・p-tert-オクチルフェノール:71.5%]、2MZ包接化合物③[2MZ:26.4%;ホスト化合物(14)・・・ビスフェノールA:73.6%]の6種類のサンプルを各2gシャーレに広げ、そのシャーレを恒温恒湿器[東洋製作所(株)製アテンプターMODEL-AG型]に入れて、30℃、90%RHにおける重量の増減の経時変化を測定した。結果を図3に示す。2E4MZは、重量が増加し、吸湿性があると考えられるのに対し、2E4MZ包接化合物ではそれがみられなくなった。また2MZは重量が減少し、昇華や分解性があると考えられるのに ※40

※対し、2MZ包接化合物ではそれがみられなくなった。

【0026】

【発明の効果】本発明のエポキシ樹脂用硬化剤は、通常エポキシ樹脂に用いられる硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤を多分子系ホスト化合物で包接したものであって、エポキシ樹脂に配合した場合、可使時間が大幅に延長され、また硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤の吸湿性、昇華性、分解性などを改善することができるなど、作業効率を向上させることができ、しかもサイクロデキストリンで包接したものに比べてゲスト放出性に優れており、エポキシ系接着剤に好適に用いられる。

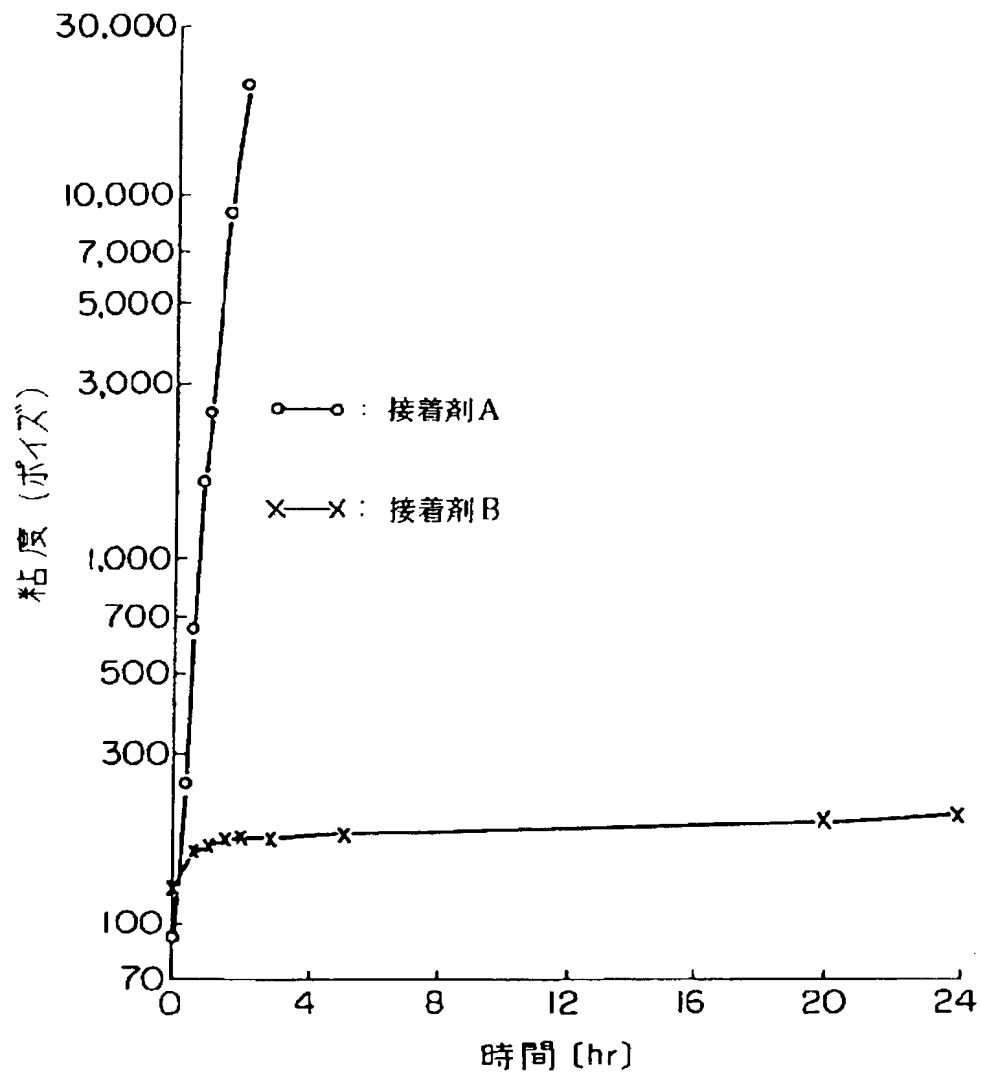
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例2における硬化剤を配合したエポキシ樹脂接着剤の経時による粘度変化を示すグラフである。

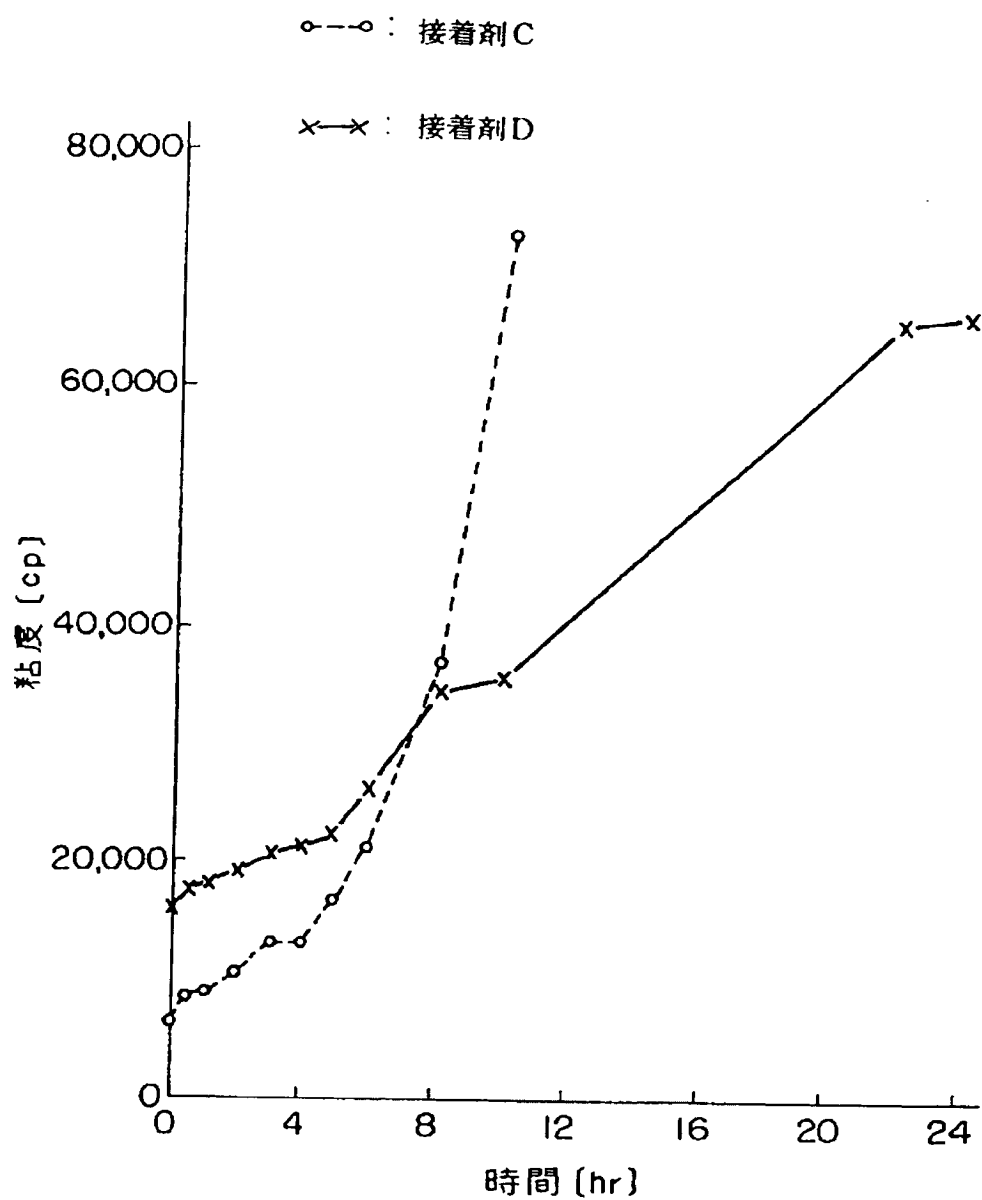
【図2】図2は、実施例3におけるエポキシ樹脂接着剤の経時による粘度変化を示すグラフである。

【図3】図3は、実施例7における化合物の経時による吸湿率を示すグラフである。

【図1】

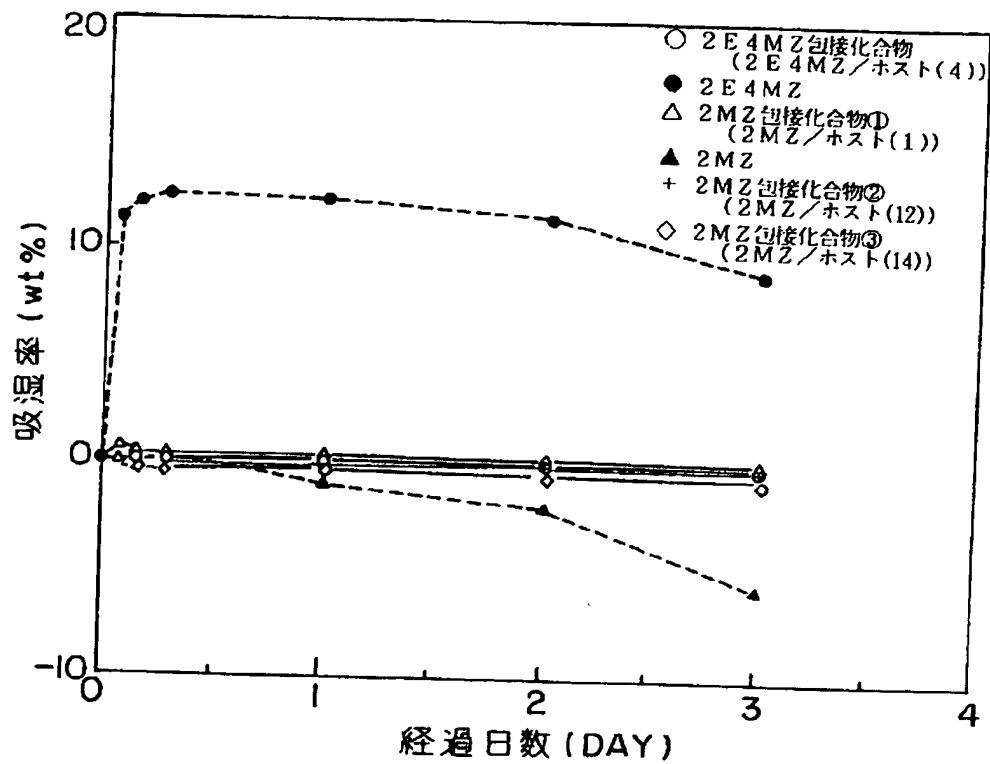


【図2】



【図3】

吸湿性測定結果 (30°C, 90%RH)



フロントページの続き

(72) 発明者 中根 和美
 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田
 工業株式会社内